

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-008656

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-188762

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD
NIPPON CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.2000

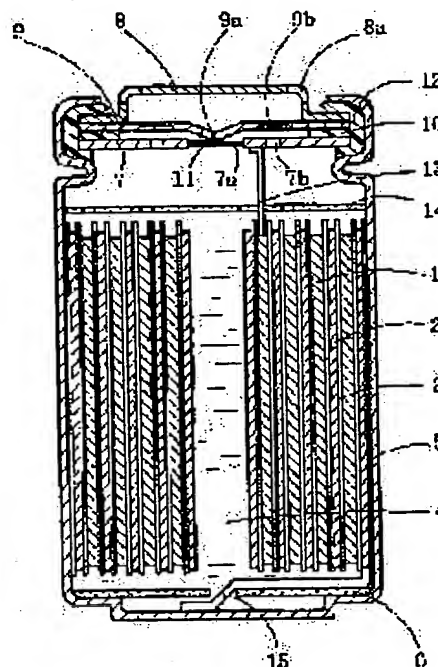
(72)Inventor : KYO TOHYO
UENAE KEIICHIRO
MOTOKAWA KENICHI
KAWAI TAKANOBU

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having high capacity and excellent electricity charge/discharge cycle characteristics.

SOLUTION: In the lithium secondary battery having a positive electrode, a negative electrode and a non-aqueous electrolyte, a carbon material of a two-layer structure of which a surface spacing (d002) of the 002 surface is made to be $d002 \leq 0.3365 \text{ nm}$, and a crystal element size (Lc) of c axis direction is made to be $Lc \geq 100 \text{ nm}$, is used as a negative electrode active material, by covering surfaces of the carbon material used as a nucleus with a meso-phase pitch, of which the surface spacing (d002) of the 002 surface is $d002 \leq 0.350 \text{ nm}$, a crystal element size (Lc) of c axis direction is $Lc \geq 70 \text{ nm}$, and a ratio (a/b) of a major axis (a) and a minor axis (b) of the grain is $a/b \geq 3$, making up a two-layer structure composed of the carbon material used as a nucleus and the coated layer composed of the meso-phase pitch, and baking it. A ratio of the meso-phase pitch to the carbon material used as a nucleus is desired to be 0.1 to 0.25 at a weight ratio.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-8656

(P2002-8656A)

(43)公開日 平成14年1月11日(2002.1.11)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマート(参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

4/02

4/02

D 5 H 0 5 0

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-188762(P2000-188762)

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(22)出願日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(71)出願人 000228338

日本カーボン株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目6番1号

(72)発明者 姜 東彪

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ

クセル株式会社内

(74)代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

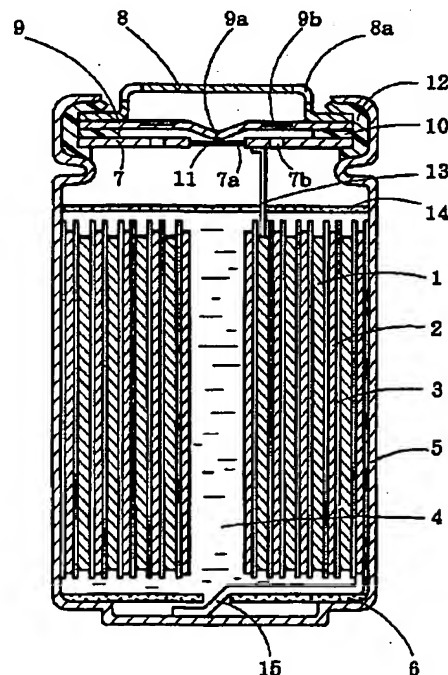
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および非水電解質を有するリチウム二次電池において、負極活物質として、002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} \leq 0.350 \text{ nm}$ であり、 c 軸方向の結晶子サイズ(L_c)が $L_c \geq 70 \text{ nm}$ であり、その粒子の長径(a)と短径(b)との比(a/b)が $a/b \geq 3$ である炭素材料の粒子表面をメソフェーズピッチで被覆して、核となる炭素材料とメソフェーズピッチからなる被覆層との2層構造にし、それを焼成することによって、核となる炭素材料の002面の面間隔(d_{002})を $d_{002} \leq 0.3365 \text{ nm}$ にし、かつ c 軸方向の結晶子サイズ(L_c)を $L_c \geq 100 \text{ nm}$ にした2層構造の炭素材料を用いる。上記核となる炭素材料に対するメソフェーズピッチの比率は重量比で0.1~0.25が好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および非水電解質を有するリチウム二次電池において、前記負極に用いる活物質が、002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} \leq 0.350 \text{ nm}$ であり、c軸方向の結晶子サイズ(L_c)が $L_c \geq 70 \text{ nm}$ であり、その粒子の長径(a)と短径(b)との比(a/b)が $a/b \geq 3$ である炭素材料の粒子表面をメソフェーズピッチで被覆して、核となる炭素材料とメソフェーズピッチからなる被覆層との2層構造にし、それを焼成することによって、核となる炭素材料の002面の面間隔(d_{002})を $d_{002} \leq 0.3365 \text{ nm}$ にし、かつc軸方向の結晶子サイズ(L_c)を $L_c \geq 100 \text{ nm}$ にした2層構造の炭素材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 核となる炭素材料に対するメソフェーズピッチの比率が、重量比で0.1~0.25の範囲にあることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に関し、さらに詳しくは、高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や電気自動車の実用化などに加え、環境への配慮や省資源の面からも、繰り返し充放電が可能な高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。

【0003】 現在、この要求に応える二次電池として、高エネルギー密度で、軽量、かつ小型で、しかも充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池が提案されている。このリチウム二次電池では、正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合酸化物が用いられ、負極活物質としてリチウムのインターカレートやディインターカレートができる炭素材料が用いられている。

【0004】 上記負極活物質の炭素材料としては、さらなる高エネルギー密度と高電圧を得るため、非晶質のものではなく、結晶性の高い炭素材料が用いられる傾向にある。現存する炭素材料の中で最高の結晶性を有するのが天然黒鉛であり、この天然黒鉛は、粒子の長径aと短径bとの比(アスペクト比) a/b が3以上であり、002面の面間隔(d_{002})が 0.335 nm で、c軸方向の結晶子サイズ(L_c)が 100 nm 以上である。

【0005】 また、人造による結晶性の高い炭素材料も、粒子の長径aと短径bとの比 a/b が3以上で、結晶構造が層状構造をしている。これは、その製造時における粉碎工程で、粒子が結晶の層に沿って粉碎されることに起因している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、アスペクト比(すなわち、粒子の長径aと短径bとの比 a/b)が3以上の結晶性の高い炭素材料を負極活物質として用い、その炭素材料を負極活物質として含む負極合剤を溶剤でペースト状にし、その負極合剤含有ペーストを金属箔などからなる負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成することによって負極を作製し、その負極を高密度化のためプレスすると、負極合剤層中の炭素材料粒子が一定方向に配向する。具体的には、炭素材料粒子の短径の方向が負極集電体の面に垂直になるように配向する。そのため、負極合剤層と負極集電体との接着強度が十分に確保できず、充放電を繰り返すと、負極合剤層が負極集電体から剥がれて、良好なサイクル特性が得られないという問題があった。

【0007】 本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決し、高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、結晶性の高い炭素材料の粒子表面を負極集電体との接着性が良い炭素材料で被覆し、それを負極活物質として用いることによって、高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明は、正極、負極および非水電解質を有するリチウム二次電池において、負極活物質として、002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} \leq 0.350 \text{ nm}$ であり、c軸方向の結晶子サイズ(L_c)が $L_c \geq 70 \text{ nm}$ であり、その粒子の長径(a)と短径(b)との比(a/b)が $a/b \geq 3$ である炭素材料の粒子表面をメソフェーズピッチで被覆して、核となる炭素材料とメソフェーズピッチからなる被覆層との2層構造にし、それを焼成することによって、核となる炭素材料の002面の面間隔(d_{002})を $d_{002} \leq 0.3365 \text{ nm}$ にし、かつc軸方向の結晶子サイズ(L_c)を $L_c \geq 100 \text{ nm}$ にした2層構造の炭素材料を用いたことを特徴とするリチウム二次電池である。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明において、上記構成の採用により、高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池が得られるようになる理由と、本発明における好ましい実施の形態について、以下詳細に説明する。

【0011】 粒子の長径(a)と短径(b)との比(a/b)が3以上の結晶性の高い炭素材料は、前記のように、粒子の短径の方向が負極集電体の面に垂直になるよう配向する。例えば、鱗片状粒子の場合、該鱗片状粒子の長さ方向が負極集電体と平行に積層するように配向する。そのため、負極合剤層と負極集電体との接着強度が

3

十分に確保できず、充放電を繰り返すと、負極合剤層が負極集電体から剥がれ、充放電サイクル特性が低下する。また、上記のような配向は正負極間のリチウムイオンの移動を阻害するため、電池の内部抵抗が大きくなり、特に大電流放電時に放電容量の低下を引き起こすという問題もあった。

【0012】一方、メソフェーズピッチを焼成して得られる炭素材料は、負極集電体との接着性が良好で、また大電流放電時の放電特性も優れている。そこで、高容量であるが負極集電体との接着性がよくない炭素材料を核として用い、その粒子表面をメソフェーズピッチで被覆して、核となる炭素材料とメソフェーズピッチからなる被覆層との2層構造にし、それを焼成することによって、高容量で、かつ負極集電体との接着性が良好で充放電サイクル特性が優れ、しかも大電流放電時の放電特性が優れた負極活物質が得られるようになるのである。

【0013】本発明において核として用いる炭素材料は、002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} \leq 0.350 \text{ nm}$ であり、c軸方向の結晶子サイズ(Lc)が $Lc \geq 70 \text{ nm}$ であり、その粒子の長径(a)と短径(b)との比(a/b)が $a/b \geq 3$ を満たすものである。このような特性を有する炭素材料を核として用いることにより、作動電圧が高く、高容量の活物質を合成することができる。このような核となる炭素材料において、002面の面間隔(d_{002})は小さいほど結晶性が高く、高容量化に適している。しかしながら、現存する炭素材料の中で、最も結晶性が高い天然黒鉛の002面の面間隔(d_{002})が 0.335 nm なので、現状では、002面の面間隔(d_{002})が 0.335 nm までのものが実用上適している。なお、これらの002面の面間隔(d_{002})値、c軸方向の結晶子サイズ(Lc)値、粒子の長径(a)と短径(b)との比(a/b)を示す値はいずれも平均値である。また、このような核となる炭素材料の平均粒子径は $5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。これは核となる炭素材料の平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ より小さくなるとバインダーを多く必要とし、それによって負極合剤中において負極活物質の占める割合が小さくなり、容量が低下するからである。そして、核となる炭素材料の平均粒子径は、大きいほど充放電サイクル特性を高めるのに好都合であるが、あまりにも大きくなりすぎると、負極合剤層の厚みより炭素材料粒子の方が大きくなり、負極の均一性が低下するので、 $50 \mu\text{m}$ 以下のものが実用上適している。

【0014】メソフェーズピッチを単独で焼成して得られる炭素材料は、核となる炭素材料ほどには結晶性が高くないため、容量面では劣っている。したがって、核となる炭素材料の粒子表面をメソフェーズピッチで被覆したものを焼成することによって得られる2層構造の炭素材料の容量は、メソフェーズピッチの被覆量が多くなるにつれて減少する。一方、大電流放電時の放電容量はメ

4

ソフェーズピッチの被覆量が多いほど大きくなるので、核となる炭素材料(すなわち、その粒子表面がメソフェーズピッチが被覆される炭素材料)に対するメソフェーズピッチの比率は、大電流放電時の特性の点からは核となる炭素材料に対して重量比で0.1以上(核となる炭素材料100重量部に対してメソフェーズピッチ10重量部以上)であることが好ましく、容量の点からは核となる炭素材料に対して重量比で0.25以下(核となる炭素材料100重量部に対してメソフェーズピッチ25重量部以下)であることが好ましい。

【0015】核となる炭素材料の粒子表面をメソフェーズピッチで被覆した2層構造物を焼成することによって得られた2層構造の炭素材料は、その核となる炭素材料の002面の面間隔が $d_{002} \leq 0.3365 \text{ nm}$ で、c軸方向の結晶子サイズ(Lc)が $Lc \geq 100 \text{ nm}$ であれば、前記の特性や接着性が優れた負極活物質となる。これは、被覆層であるメソフェーズピッチの物性が、核として用いた炭素材料の物性の影響を受け、焼成によって、核となる炭素材料の物性値に近づいていくからである。すなわち、焼成を行うとメソフェーズピッチの結晶性が向上し、メソフェーズピッチを構成する炭素の原子配列が核となる炭素材料を構成する炭素の原子配列と整合性を有するようになるからである。その結果、核となる炭素材料とそれよりは若干結晶性の劣る被覆層とからなる2層構造の炭素材料が合成される。この2層構造の炭素材料において、核となる炭素材料の焼成後の002面の面間隔が $d_{002} \leq 0.3365 \text{ nm}$ になり、かつc軸方向の結晶子サイズ(Lc)が $Lc \geq 100 \text{ nm}$ になっていれば、表面の被覆層も好ましい物性を有するようになり、前記の特性や接着性が優れた2層構造の炭素材料が得られるようになる。このときの焼成温度としては $2800 \sim 3300^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

【0016】上記2層構造の炭素材料を負極活物質とする負極は、例えば、負極集電体の少なくとも一部に上記2層構造の炭素材料を負極活物質として含有する負極合剤層を形成することによって作製される。この負極の作製方法としては、例えば、上記2層構造の炭素材料からなる負極活物質と必要に応じて添加されるバインダーなどを混合して負極合剤を調製し、それを溶剤に分散させてペーストにし(バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質などと混合してもよい)、得られた負極合剤含有ペーストを銅箔などからなる負極集電体に塗布し、乾燥して、負極合剤層を形成し、必要に応じて加圧成形する工程を経ることによって作製する方法が採用される。ただし、負極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0017】本発明において、負極集電体としては、例えば、銅、ニッケル、ステンレス鋼などの箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、

5

銅箔またはニッケル箔が好ましい。この負極集電体は、負極全体の厚みを薄くする関係上、厚みが $30\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。ただし、あまりにも薄すぎると、負極の作製にあたって、負極合剤含有ペーストを塗布した際に皺が発生したり、引っ張りにより破れが生じるおそれがあるので、その厚みは上記のように $30\mu\text{m}$ 以下で $5\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

【0018】本発明は、負極活物質として上記特定のものを用いるが、その負極活物質以外の構成部材は、リチウムイオン電池やリチウムポリマー電池などのリチウム二次電池に通常用いられる部材を使用することができる。それらを例示すると、例えば、次の通りである。

【0019】正極は、例えば、正極集電体の少なくとも一部に正極活物質を含有する正極合剤層を形成することによって作製される。

【0020】上記正極活物質としては、特に限定されることなく種々のものを用い得るが、リチウムを含む遷移金属酸化物がエネルギー密度が高く、可逆性に優れていることから好ましく、具体的には、例えば、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン酸化物、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物、それらの混合物、さらには LiNiO_2 の Ni の一部を Co または Mn で置換したものなどが好適に用いられる。ただし、正極活物質は、上記例示のものに限られることなく、例えば、一次元鎖状構造、二次元層状構造、三次元チャンネル構造、アモルファス構造などを有するコバルト、ニッケル、バナジウム、マンガン、鉄酸化物などのリチウム含有複合酸化物またはカルコゲンまたは導電性高分子などのリチウムを含んだ物質の中から適宜選択すればよい。

【0021】正極は、例えば、上記正極活物質に必要に応じて例えば黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックなどの導電助剤とバインダーを添加して混合し、溶剤を用いてペースト状にし（バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから正極活物質などの混合してもよい）、得られた正極合剤含有ペーストを正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、必要に応じて加圧成形する工程を経ることによって作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

【0022】本発明において、正極集電体としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼などの箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用いることができるが、特にアルミニウム箔が好ましい。この正極集電体は、正極全体の厚みを薄くする関係上、厚みが $30\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。ただし、あまりにも薄すぎると、正極の作製にあたって、正極合剤含有ペーストを塗布した際に皺が発生したり、引っ張りにより破れが生じるおそれがあるので、その厚みは上記のように $30\mu\text{m}$ 以下で $10\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

6

【0023】正極や負極の作製にあたって用いるバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンプロピレンジエンゴム、フッ素ゴム、スチレンブタジエンゴム、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸などが挙げられ、これらはそれぞれ単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0024】上記正極や負極とともに発電要素を構成する非水電解質としては、通常、有機溶媒などの非水溶媒にリチウム塩を溶解させた非水系の液状電解質（以下、「電解液」という）や上記電解液をポリマーでゲル化したゲル状ポリマー電解質などが用いられる。まず、電解液について説明すると、上記電解液の溶媒としては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイト、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、アミン系またはイミド系有機溶媒や、含イオウ系または含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。そして、これらの溶媒はそれぞれ単独または2種以上混合して用いることができる。

【0025】電解液の調製にあたって上記溶媒に溶解させるリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) などが単独または2種以上混合して用いられる。特に LiPF_6 や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などは充放電特性が良好なことから好ましい。電解液中におけるリチウム塩の濃度は、特に限定されることではないが、 0.3mol/l 以上、特に 0.4mol/l 以上が好ましく、また、 1.7mol/l 以下、特に 1.5mol/l 以下が好ましい。

【0026】ゲル状ポリマー電解質は、上記電解液をゲル化剤によってゲル化したものに相当するが、そのゲル化にあたっては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリルなどの直鎖状ポリマーまたはそれらのコポリマー、紫外線や電子線などの活性光線の照射によりポリマー化する多官能モノマー（例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの四官能以上のアクリレートおよび上記アクリレートと同様の四官能以上のメタクリレートなど）などが用いられる。

ただし、モノマーの場合、モノマーそのものが電解液をゲル化するのではなく、上記モノマーをポリマー化したポリマーがゲル化剤として作用する。

【0027】上記のように多官能モノマーを用いて電解液をゲル化する場合、必要であれば、重合開始剤として、例えば、ベンゾイル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、ベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイド類、アセトフェノン類、チオキサントン類、アントラキノン類などを用いることができ、さらに重合開始剤の増感剤としてアルキルアミン類、アミノエステルなども用いることもできる。

【0028】また、本発明においては、上記電解液やゲル状ポリマー電解質以外に、固体電解質も用いることができる。その固体電解質としては、無機系固体電解質、有機系固体電解質のいずれも用いることができる。

【0029】本発明において、セパレータとしては、例えば、微孔性樹脂フィルム、不織布などが好適に用いられる。上記微孔性樹脂フィルムとしては、例えば、微孔性ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、微孔性エチレン-プロピレンコポリマーフィルムなどが挙げられる。また、上記不織布としては、例えば、ポリプロピレン不織布、ポリエチレン不織布、ポリエチレンテレフタレート不織布、ポリブチレンテレフタレート不織布などが挙げられる。

【0030】本発明の非水二次電池において、電解質として液状電解質である電解液を用いる場合は、セパレータとしては上記例示の微孔性樹脂フィルムや不織布などを通常の状態では用いるが、ゲル状ポリマー電解質を用いる場合、そのゲル状ポリマー電解質の支持体として用いている不織布などにセパレータとしての役割を兼ねさせてもよい。さらに、電解質として固体電解質を用いる場合には、その固体電解質にセパレータの役割を兼ねさせてもよい。

【0031】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0032】実施例1

この実施例1において用いる負極を以下の示すようにして作製した。まず、石油系コークスから、002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} = 0.3366 \text{ nm}$ 、c軸方向の結晶子サイズ(L_c)が $L_c = 80 \text{ nm}$ 、粒子の長径(a)と短径(b)との比(a/b)が $a/b = 3.5$ で、平均粒子径が $19 \mu\text{m}$ の炭素材料を得た。この石油系コークス由来炭素材料と平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ に粉碎した軟化点 300°C のメソフェーズピッチを重量比80:20で混合した後、メカノケミカル反応により、核となる石油系コークス由来炭素材料の粒子表面をメソフェーズピッチで被覆した。このようにして得られた核となる石油系コークス由来炭素材料とメソフェーズピッチからな

る被覆層との2層構造物を 3000°C で20分間以上焼成し、核となる炭素材料の002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} = 0.3363 \text{ nm}$ 、c軸方向の結晶子サイズ(L_c)が $L_c = 100 \text{ nm}$ であって、平均粒子径が $21 \mu\text{m}$ の2層構造の炭素材料を得た。得られた2層構造の炭素材料とバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを重量比で90:10となるように混合し、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用いて負極合剤含有ペーストを調製した。ただし、この負極合剤含有ペーストの調製にあたっては、ポリフッ化ビニリデンをあらかじめN-メチル-2-ピロリドンに溶解しておき、上記2層構造の炭素材料をそのポリフッ化ビニリデン含有溶液と混合した。得られた負極合剤含有ペーストを厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成した後、カレンダーロールでプレスしてシート状の負極を得た。

【0033】また、正極は以下に示すようにして作製した。正極活物質としての LiCoO_2 と導電助剤としての人造黒鉛とを重量比90:10の比率で混合した。得られた混合物とポリフッ化ビニリデンとを重量比が95:5の比率になるように混合し、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用いて正極合剤含有ペーストを調製した。ただし、この正極合剤含有ペーストの調製にあっても、ポリフッ化ビニリデンをあらかじめN-メチル-2-ピロリドンに溶解させておき、上記 LiCoO_2 と人造黒鉛との混合物をこのポリフッ化ビニリデン含有溶液と混合した。得られた正極合剤含有ペーストを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、カレンダーロールでプレスしてシート状の正極を得た。

【0034】非水電解質としての電解液は以下に示すようにして調製した。エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.4 mol/l の割合で溶解させて非水系の電解液を調製した。

【0035】以上の負極、正極、電解液と、イオン透過性の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを用いて、図1の模式図に示すような構造で高さ 50 mm 、直径 14 mm のリチウム二次電池を組み立てた。

【0036】ここで、図1に示す電池について説明すると、1は前記の正極で、2は前記の負極である。ただし、この図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用された集電体などは図示していない。そして、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状電極体にして上記の電解液4と共に電池ケース5内に収容されている。

【0037】電池ケース5はステンレス鋼製で、その底部には上記渦巻状電極体の挿入に先立って、ポリプロピレンからなる絶縁体6が配置されている。封口板7は、アルミニウム製で円板状をしていて、その中央部に薄肉

部7aを設け、かつ上記薄肉部7aの周囲に電池内圧を防爆弁9に作用させるための圧力導入口7bとしての孔が設けられている。そして、この薄肉部7aの上面に防爆弁9の突出部9aが溶接され、溶接部分11を構成している。なお、上記の封口板7に設けた薄肉部7aや防爆弁9の突出部9aなどは、図面上での理解がしやすいように、切断面のみを図示しており、切断面後方の輪郭は図示を省略している。また、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aの溶接部分11も、図面上での理解が容易なように、実際よりは誇張した状態に図示している。

【0038】端子板8は、圧延鋼製で表面にニッケルメッキが施され、周縁部が鈎状になった帽子状をしており、この端子板8にはガス排出口8aが設けられている。防爆弁9は、アルミニウム製で円板状をしており、その中央部には発電要素側(図1では、下側)に先端部を有する突出部9aが設けられ、かつ薄肉部9bが設けられ、上記突出部9aの下面が、前記したように、封口板7の薄肉部7aの上面に溶接され、溶接部分11を構成している。絶縁パッキング10は、ポリプロピレン製で環状をしており、封口板7の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁9が配置して、封口板7と防爆弁9とを絶縁するとともに、両者の間から電解液が漏れないように両者の間隙を封止している。環状ガスケット12はポリプロピレン製で、リード体13はアルミニウム製で、前記封口板7と正極1とを接続し、渦巻状電極体の上部には絶縁体14が配置され、負極2と電池ケース5の底部とはニッケル製のリード体15で接続されている。

【0039】この電池においては、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとが溶接部分11で接触し、防爆弁9の周縁部と端子板8の周縁部とが接触し、正極1と封口板7とは正極側のリード体13で接続されているので、通常の状態では、正極1と端子板8とはリード体13、封口板7、防爆弁9およびそれらの溶接部分11によって電気的接続が得られ、電路として正常に機能する。

【0040】そして、電池が高温にさらされるなど、電池に異常事態が起こり、電池内部にガスが発生して電池の内圧が上昇した場合には、その内圧上昇により、防爆弁9の中央部が内圧方向(図1では、上側の方向)に変形し、それに伴って溶接部分11で一体化されている封口板7の薄肉部7aに剪断力が働いて該薄肉部7aが破断するか、または防爆弁9の突出部9aと封口板7の薄肉部7aとの溶接部分11が剥離した後、この防爆弁9に設けられている薄肉部9bが開裂してガスを端子板8のガス排出口8aから電池外部に排出させて電池の破裂を防止することができるように設計されている。

【0041】実施例2

負極の作製において、前記の核と被覆層との2層構造で

焼成済みの炭素材料とバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを重量比で93:7となるように混合した以外は、実施例1と同様に負極を作製し、その負極を用いた以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0042】実施例3

石油系コークスから、002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} = 0.3366 \text{ nm}$ 、c軸方向の結晶子サイズ(L_c)が $L_c = 80 \text{ nm}$ 、粒子の長径(a)と短径(b)の比(a/b)が $a/b = 3.5$ で、平均粒子径が $19 \mu\text{m}$ の炭素材料を得た。この石油系コークス由来炭素材料と平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ に粉碎した軟化点 300°C のメソフェーズピッチとを重量比80:20で混合し、実施例1と同様にメカノケミカル反応により、石油系コークス由来炭素材料の粒子表面をメソフェーズピッチで被覆し、実施例1と同様に焼成を行って、核となる炭素材料の002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} = 0.3360 \text{ nm}$ 、c軸方向の結晶子サイズ(L_c)が $L_c = 100 \text{ nm}$ であって、平均粒子径が $21 \mu\text{m}$ の2層構造の炭素材料を得た。得られた2層構造の炭素材料とバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを重量比で93:7となるように混合した以外は、実施例1と同様に負極を作製し、その負極を用いた以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0043】実施例4

負極の作製において、核となる炭素材料として天然黒鉛[002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} = 0.3355 \text{ nm}$ 、c軸方向の結晶子サイズ(L_c)が $L_c = 100 \text{ nm}$ 、粒子の長径(a)と短径(b)の比(a/b)が $a/b = 8.1$ で、平均粒子径が $15 \mu\text{m}$ の天然黒鉛]を用いた以外は、実施例1と同様にメソフェーズピッチによる被覆および焼成を行って、核となる炭素材料の002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} = 0.3355 \text{ nm}$ 、c軸方向の結晶子サイズ(L_c)が $L_c = 100 \text{ nm}$ であって、平均粒子径が $17 \mu\text{m}$ の2層構造の炭素材料を得た。そして、この2層構造の炭素材料とバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを重量比で93:7となるように混合した以外は、実施例1と同様に負極を作製し、その負極を用いた以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0044】比較例1

負極の作製において、実施例1で核として用いた炭素材料のみを焼成して得られた炭素材料[002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} = 0.3356 \text{ nm}$]を用い、この炭素材料をバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンと混合した以外は、実施例1と同様に負極を作製し、その負極を用いた以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0045】比較例2

石油系コークスから、002面の面間隔(d_{002})がd

11 $d_{002} = 0.3510 \text{ nm}$ 、c 軸方向の結晶子サイズ (Lc) が $Lc = 80 \text{ nm}$ 、粒子の長径 (a) と短径 (b) の比 (a/b) が $a/b = 3.8$ 、平均粒子径が $19 \mu\text{m}$ の炭素材料を得た。この石油系コークス由来炭素材料と平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ に粉碎した軟化点 300°C のメソフェーズピッチを重量比 $80:20$ で混合した後、メカノケミカル反応により、石油系コークス由来焼成炭素材料の粒子表面をメソフェーズピッチで被覆し、得られた2層構造物を 3000°C で焼成し、核となる炭素材料の 002 面の面間隔 (d_{002}) が $d_{002} = 0.3430 \text{ nm}$ 、c 軸方向の結晶子サイズ (Lc) が $Lc > 100 \text{ nm}$ であって、平均粒子径が $21 \mu\text{m}$ の2層構造の炭素材料を得た。このようにして得られた2層構造の炭素材料を用いた以外は、実施例1と同様に負極を作製し、その負極を用いた以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0046】比較例3

石油系コークスから、 002 面の面間隔 (d_{002}) が $d_{002} = 0.3490 \text{ nm}$ 、c 軸方向の結晶子サイズ (Lc) が $Lc = 80 \text{ nm}$ 、その粒子の長径 (a) と短径 (b) との比 (a/b) が $a/b = 3.5$ 、平均粒子径が $19 \mu\text{m}$ の炭素材料を得た。この石油系コークス由来*

*炭素材料と平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ に粉碎した軟化点 300°C のメソフェーズピッチとを重量比 $80:20$ で混合した後、メカノケミカル反応により、石油コークス由来焼成炭素材料の粒子表面をメソフェーズピッチで被覆し、得られた2層構造物を 3000°C で焼成し、核となる炭素材料の 002 面の面間隔 (d_{002}) が $d_{002} = 0.3430 \text{ nm}$ 、c 軸方向の結晶子サイズ (Lc) が $Lc > 100 \text{ nm}$ であって、平均粒子径が $21 \mu\text{m}$ の2層構造の炭素材料を得た。このように得られた2層構造の炭素材料を用いた以外は、実施例1と同様に負極を作製し、その負極を用いた以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0047】上記実施例1~4の電池および比較例1~3の電池について、 600 mA で 4.1 V まで充電した後、 600 mA で 3.0 V まで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、それぞれの電池の1サイクル目の放電容量および10サイクル目の放電容量を求めた。その結果を表1に示す。また、表1には、上記1サイクル目の放電容量と10サイクル目の放電容量との差を放電容量の減少として示す。

【0048】

【表1】

	1サイクル目の放電容量 (mAh)	10サイクル目の放電容量 (mAh)	放電容量の減少 (mAh)
実施例1	679	665	14
実施例2	682	665	17
実施例3	671	658	13
実施例4	690	676	14
比較例1	680	618	64
比較例2	570	559	11
比較例3	591	580	11

【0049】表1に示す結果から明らかなように、実施例1~4の電池は、1サイクル目の放電容量が大きく、高容量であり、かつメソフェーズピッチで粒子表面を被覆していない炭素材料を負極活物質として用いた比較例1の電池に比べて、1サイクル目から10サイクル目までの放電容量の減少が少なく、充放電サイクル特性が優れていた。つまり、核となる特定の炭素材料の粒子表面をメソフェーズピッチで被覆し、焼成した2層構造の炭素材料を負極活物質として用いた本発明の実施例1~4の電池は、1サイクル目の放電容量が大きく、高容量であり、かつ充放電を繰り返した際の放電容量の減少が少なく、充放電サイクル特性が優れていた。また、上記2層構造の炭素材料とバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとの比率を重量比で $93:7$ にした実施例2においても、メカノケミカル反応によるメソフェーズピッチ

の被覆により炭素材料の接着性が向上して、少ないバインダー量にもかかわらず、実施例1とほぼ同様の充放電サイクル特性が得られた。また、核となる炭素材料として天然黒鉛を用いた実施例4の場合も、メカノケミカル反応によるメソフェーズピッチの被覆により、十分な接着性の向上が得られ、高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れていた。

【0050】これに対して、メソフェーズピッチで粒子表面を被覆していない炭素材料を負極活物質として用いた比較例1の電池は、実施例1の場合と同様のバインダーの使用量では十分な接着性が得られないために、10サイクル目の放電容量が大幅に減少し、充放電サイクル特性が悪かった。また、核となる炭素材料として結晶性が低い炭素材料〔すなわち、 002 面の面間隔

(d_{002}) が $d_{002} = 0.3510 \text{ nm}$ の炭素材料〕を

□

用いた比較例2の電池や焼成後の核となる部分の結晶性が低い炭素材料〔すなわち、焼成後の核となる部分の002面の面間隔(d_{002})が $d_{002} = 0.3430\text{nm}$ の炭素材料〕を用いた比較例3の電池は、1サイクル目の放電容量が小さく、高容量にはならなかった。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池を提供することができた。

池を提供することができた。

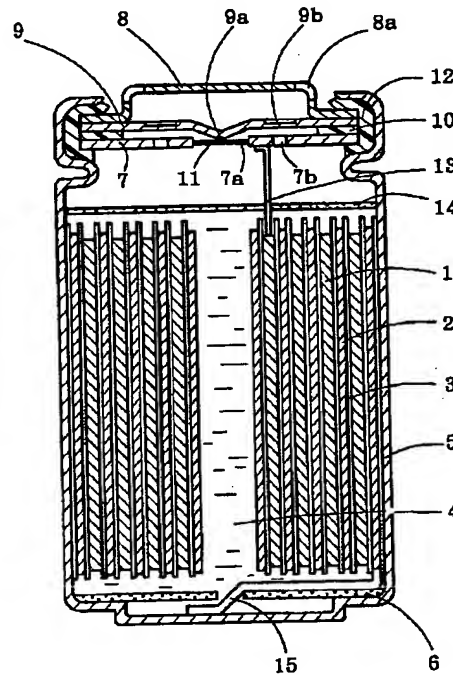
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 植苗 圭一郎
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
- (72)発明者 本川 健一
神奈川県横浜市鶴見区生麦3-8-12
- (72)発明者 河井 隆伸
東京都世田谷区下馬3-39-7

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14
DJ12 DJ16 DJ17 HJ01 HJ13
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09
CB08 DA09 EA10 EA24 FA17
FA18 FA19 HA01 HA13